



TITLE:

層間化合物Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>の示すスピ  
ングラス相(スピングラス(リエントラ  
ント転移を中心として),研究会報告  
)

AUTHOR(S):

井上, 正

---

CITATION:

井上, 正. 層間化合物Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>の示すスピングラス相(スピングラス(リ  
エントラント転移を中心として),研究会報告). 物性研究 1987, 48(1): 49-  
52

ISSUE DATE:

1987-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92465>

RIGHT:

- (1) J. Coey, D. Givord, A. Lienard and J. Rebouillat, J. Phys. **F11** (1981) 2707.
- (2) N. Saito, H. Hiroyoshi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa, J. Phys. **F16** (1986) 911.

## 層間化合物 $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$ の示すスピングラス相

広大・理 井 上 正

### 1. $\text{TiS}_2$ 層間化合物

層状構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{TX}_2$  の単位層は、同一平面内に六方格子を組んだ遷移金属 T の層を、同様に六方格子に並んだカルコゲン X の層がサンドイッチ形にはさんだ T-X-T 層から成り、これらの層が弱いファン・デル・ワールス力で結ばれている。このときの層の積み重ねの仕方により、1T, 2H, 3R などのポリタイプが存在する。このようなファン・デル・ワールス層間には、種々の無機物や有機物などのゲストが挿入 (インターカレーション) し、多様な層間化合物が形成される。われわれは、1T-CdI<sub>2</sub> 型の  $\text{TiS}_2$  をホスト結晶として、3d 遷移金属 M (= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) をゲスト原子とする一連の層間化合物  $\text{M}_x\text{TiS}_2$  に注目し、多角的な物性測定を行っている。このような  $\text{TiS}_2$  への 3d 金属のインターカレーション効果の特徴をまとめると次のようになる。

1) ゲスト原子の種類及び濃度によって、面内原子間隔  $a$  ( $\sim 3.40 \text{ \AA}$ ) は殆ど変化しないが、層間距離  $c$  は  $\text{TiS}_2$  の  $5.70 \text{ \AA}$  に対して伸縮する。このような変化は各原子のイオン半径、原子間距離、イオン性・共有性を考慮して半現象論的に説明できる<sup>1)</sup>。

2) 母体の  $\text{TiS}_2$  は、主として Ti 3d 軌道から成る伝導帯 (L 点) と S 3d 軌道から成る価電子帯 ( $\Gamma$  点) がバンドギャップ  $0.2 - 0.3 \text{ eV}$  だけ隔てた間接型半導体であるが、インターカレーションによりゲスト原子から伝導帯への電荷移動が起こり、縮退半導体となる。このため電気抵抗率は金属的振舞いを示し、室温以下では伝導電子は主として音響フォノンによる谷内及び谷間散乱を受ける<sup>2-4)</sup>。殆どの  $\text{M}_x\text{TiS}_2$  のホール係数は負であるが、 $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  の場合には異常ホール効果に基づく正の係数が観測される<sup>5)</sup>。またインターカレーションにより、フェルミエネルギーの増加 ( $0.02 - 1 \text{ eV}$ ) と共に<sup>3)</sup>、電子比熱係数  $r$  ( $2 - 100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ ) したがって状態密度も増大する<sup>6)</sup>。同じゲスト濃度では Fe の  $r$  の値は幾分小さく、Fe 3d

軌道が宿主原子の Ti 3d や S 3p 軌道と強く混成していることを反映している。図1の

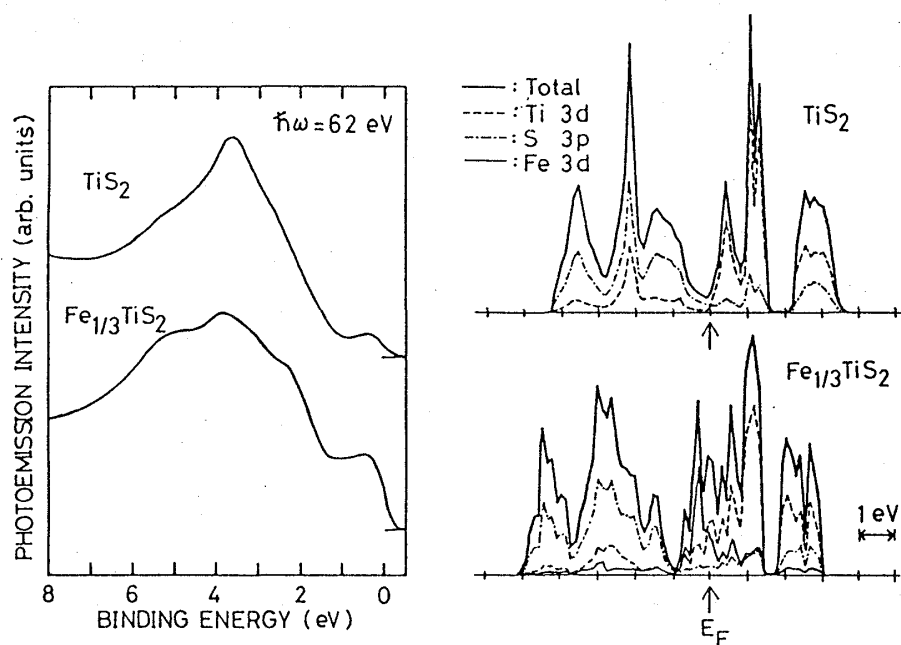


図1

左側は光電子分光のエネルギー分布曲線であり<sup>7)</sup>、フェルミエネルギー近傍 ( $E_F : E_B \sim 0$ ) の光電子強度が  $\text{TiS}_2$  に比べて  $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$  では増大している。右図は阪大望月研による APW 法のバンド計算の結果で、各軌道の混成が明らかである<sup>8)</sup>。更に、磁気測定によれば、 $\text{M}_x\text{TiS}_2$  はゲスト原子の種類と濃度により多様な磁性を示す<sup>9)</sup>。

## 2. $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$ のスピングラス相

層間化合物のうち、特に  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  は  $x > 0.4$  では強磁性、 $x < 0.4$  ではスピングラス状態となる。図2の左側は、交流磁化率  $\chi_0$  (200 Hz, 3 Oe) の温度変化であり、右図は相図

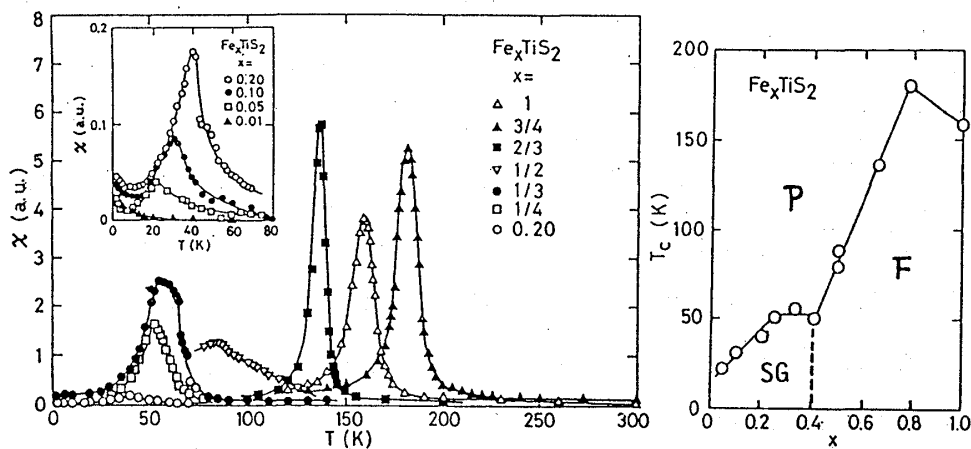


図2

を示す。この物質系のスピングラス相は、本質的には他の系で見られるものと同じ性質を持つ。すなわち、現象面から見ると、

- 1) ある特徴的温度(凍結温度)  $T_g$  で  $\chi_0$  にカuspが現れる(図2)。ただし、交流磁界が層に垂直(c軸)方向の場合で、層に平行(a軸)方向ではカuspは生じない(異方性の存在)。
- 2)  $T_g$  は、濃度  $x$  と共に高温側にずれる(図2の相図では  $T_c$  と表記)。静磁界を印加すると、カuspが小さくなり、 $T_g$  は低温側へずれる(図3)。更に、 $T_g$  は交流磁界の周波数に依存し、よく知られた Vogel-Fulcher 則に従う。
- 3)  $T_g$  近傍には比熱の異常は観測されない。その他、4.2 Kで20 kOeまでの試料振動磁力計による磁化測定ではヒステリシスは見られないが、160 kOeまでのパルス磁場下の測定では大きな保磁力( $\sim 20$  kOe)を持つ履歴現象を示す。なお、この系がリエントラント型であるかどうかは不明である。更に、 $T_g$  近くでは  $\chi_0$  のほか非線形磁化率  $\chi_2$  にピークが観測されたが、実験的に問題があり、相転移現象としての臨界指数の決定と共に今後検討を要す。

以上、 $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  のスピングラス相は現象的には局在(ハイゼンベルク・イジング)型の物質系と共通した振舞いを示すが、上述のようにこの系は異方性の強い遍歴電子(バンド)型であり、スピングラスの機構を理解する上で興味ある系の一つである。

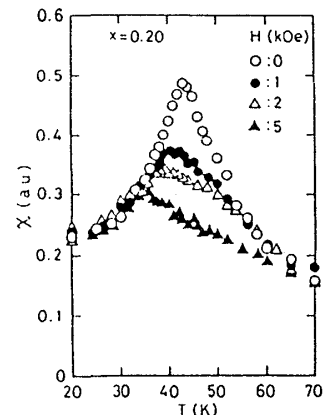


図 3

## 文 献

- 1) M. Inoue and H. Negishi: J. Phys. Chem. **90** (1986) 235.
- 2) M. Inoue, M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda and H. Sato: Phys. Stat. Sol. (b) **132** (1985) 295.
- 3) M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda, M. Sasaki and M. Inoue: Phys. Stat. Sol. (b) **138** (1986) (in press).
- 4) M. Inoue, M. Koyano, K. Fukushima, H. Negishi and M. Sasaki: Phys. Stat. Sol. (b) **139** (1987) (in press).
- 5) M. Inoue, M. Koyano, H. Negishi and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1400.
- 6) M. Inoue, Y. Muneta, H. Negishi and M. Sasaki: J. Low Temp. Phys. **63** (1986) 235.
- 7) Y. Ueda, H. Negishi, M. Koyano, M. Inoue, K. Soda, H. Sakamoto and S. Suga: Solid State Commun. **57** (1986) 839.

研究会報告

- 8) T. Yamasaki, N. Suzuki and K. Motizuki: J. Phys. C (to be published).
- 9) M. Inoue, M. Matsumoto, H. Negishi and H. Sakai: J. Magn. Magn. Mat. **53** (1985) 131.